

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C07C 45/50, 29/16, B01J 31/20, 31/18</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/36382</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 22. Juli 1999 (22.07.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/00187 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 14. Januar 1999 (14.01.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 01 437.6      16. Januar 1998 (16.01.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> GEISSLER, Bernhard [DE/DE]; Oberer Waldweg 18a, D-67281 Kirchheim (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE). ZELLER, Edgar [DE/DE]; Kniebisstrasse 18, D-68163 Mannheim (DE). PACIELLO, Rocco [US/DE]; Robert-Stolz-Strasse 8, D-67098 Bad Dürkheim (DE). DECKER, Jürgen [DE/DE]; Zurmaierstrasse 105, D-54292 Trier (DE). VOSS, Hartwig [DE/DE]; Weinbiering 19, D-67227 Frankenthal (DE). MAHR, Norbert [DE/DE]; Zeppelinweg 2, D-67117 Limburgerhof (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR THE PRODUCTION OF ALDEHYDES  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALDEHYDEN  <b>(57) Abstract</b>  <p>The invention relates to a method for the production of aldehydes or aldehydes and alcohols by hydroformylation of olefins in the presence of a complexing catalyst homogeneously dissolved in a reaction mixture, containing a metal of Group VIIIa of the periodic table of the elements and a phosphorus-free, polydentate nitrogen compound suitable for complex formation as ligand at temperatures ranging from 50 to 100 °C and pressures from 20 to 1,000 bar and recirculating the catalyst complex in the hydroformylation reaction, wherein a) derivatized polyamines are used that are substantially non-water soluble and suitable for complex formation and have a mean molecular weight of more than 1,000 Dalton and at least 10 nitrogen atoms; b) the catalyst complex remaining in the bottom of the distillation column and the excess ligands obtained from the reaction mixture are recirculated totally or partially in the hydroformylation once the hydroformylation reaction and the separation or partial separation by distillation of the aldehydes and the alcohols has been completed; c) continuous or at least batchwise evacuation of at least part of the high boiler from the bottom of the distillation of the reaction mixture is then carried out.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b>  <p>Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Aldehyden und Alkoholen durch Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart eines im Reaktionsgemisch homogen gelösten Komplexkatalysators, enthaltend ein Metall der Gruppe VIIIa des Periodensystems der Elemente und als Ligand eine phosphorfreie, mehrzählige, zur Komplexbildung befähigte Stickstoffverbindung, bei Temperaturen von 50 bis 100 °C und Drücken von 20 bis 1000 bar und Rückführung des Katalysatorkomplexes in die Hydroformylierungsreaktion, indem man a) als Liganden derivatisierte, im wesentlichen nicht wasserlösliche und zur Komplexbildung befähigte Polyamine mit einem mittleren Molekulargewicht größer 1000 Dalton und mit mindestens 10 Stickstoffatomen verwendet, b) aus dem Reaktionsgemisch nach Beendigung der Hydroformylierungsreaktion und destillativer Abtrennung oder partieller destillativer Abtrennung der Aldehyde und Alkohole den im Destillationssumpf verbleibenden Katalysatorkomplex und überschüssigen Liganden vollständig oder zum Teil in die Hydroformylierung zurückführt und c) kontinuierlich oder zumindest absatzweise zumindest einen Teil der Hochsieder aus dem Sumpf der Destillation des Reaktionsgemisches ausschleust.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Verfahren zur Herstellung von Aldehyden

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Alkoholen durch Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart von Komplexkatalysatoren enthaltend ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente und als Ligand ein phosphorfrees, derivatisiertes, im wesentlichen nicht wasserlösliches hochmolekulares Polyamin und Rückführung des im Sumpf der Destillation des Reaktionsgemisches verbleibenden Katalysator-komplexes in die Hydroformylierungsreaktion.

10

- 15 Die Hydroformylierung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Übergangsmetall-Katalysatoren ist bereits sehr gut untersucht. Während  $\alpha$ -Olefine sehr gut mit Rhodium-haltigen Phosphin-modifizierten Katalysatoren hydroformylierbar sind (vgl. J. Falbe, Ed.: New Syntheses With Carbon Monoxide, Springer, Berlin 1980, S. 55 ff), ist dieses Katalysatorsystem für interne und interne, verzweigte Olefine sowie für Olefine mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen wenig geeignet (vgl. Falbe, S. 95ff). So werden interne Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen nur sehr langsam in Gegenwart eines derartigen Katalysators hydro-
- 20 formyliert. Da die Abtrennung des Hydroformylierungsproduktes vom homogen im Reaktionssystem gelösten Katalysator in der Regel destillativ erfolgt und sich der Siedepunkt des bei der Hydroformylierung gebildeten Aldehyds mit zunehmender Kohlenstoffzahl und Kettenlänge auf Temperaturen erhöht, bei denen sich der Rhodium-Phosphin-haltige Katalysator zersetzt, ist diese Hydroformylierungsmethode für die Hydroformylierung von Olefinen mit mehr
- 25 als 7 Kohlenstoffatomen nicht wirtschaftlich.
- 30

- Hingegen lassen sich interne und interne, verzweigte Olefine vor-
- 35 teilhaft mit sogenanntem "nacktem" Rhodium hydroformylieren, d.h. mit homogen im Hydroformylierungsmedium gelösten Rhodiumverbindungen, die nicht mit Phosphor-haltigen Liganden, wie Phosphinen oder Phosphiten, modifiziert sind. Solche nicht mit Phosphinen oder Phosphiten modifizierte Rhodium-Katalysatoren und deren Eig-
- 40 nung als Katalysator zur Hydroformylierung der zuvor genannten Klassen von Olefinen sind bekannt (siehe Falbe e.c., S. 38ff). Die Begriffe "nacktes Rhodium" oder "nackte" Rhodium-Katalysatoren werden in dieser Anmeldung für Rhodium-Hydroformylierungskatalysatoren gebraucht, die im Gegensatz zu herkömmlichen Rhodium-
- 45 Hydroformylierungskatalysatoren unter den Bedingungen der Hydroformylierung nicht mit Phosphor-haltigen Liganden, wie Phosphin- oder Phosphit-Liganden modifiziert sind. Als Liganden in diesem

Sinn werden nicht Carbonyl- oder Hydrido-Liganden verstanden. Es wird in der Fachliteratur (s. Falbe l.c., S. 38ff) angenommen, daß die Rhodiumverbindung  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  die katalytisch aktive Rhodiumspezies bei der Hydroformylierung mit "nackten Rhodium-Katalysatoren" ist, obgleich dies aufgrund der vielen in der Hydroformylierungszone nebeneinander ablaufenden Chemismen nicht eindeutig bewiesen ist. Lediglich der Einfachheit halber wird auch hier von dieser Annahme Gebrauch gemacht. Die "nackten" Rhodium-Katalysatoren bilden sich unter den Bedingungen der Hydroformylierungsreaktion aus Rhodium-Verbindungen, z.B. Rhodiumsalzen, wie Rhodium(III)chlorid, Rhodium(III)nitrat, Rhodium(II)acetat, Rhodium(III)acetylacetonat, Rhodium(III)sulfat oder Rhodium(III)ammoniumchlorid, aus Rhodiumchalkogeniden, wie Rhodium(III)oxid oder Rhodium(III)sulfid, aus Salzen von Rhodiumsauerstoffsäuren, beispielsweise den Rhodaten, aus Rhodium-Carbonylverbindungen, wie Rhodiumdicarbonylacetylacetonat, Cyclooctadien-Rhodium-acetat oder -chlorid in Gegenwart von  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Gemischen, die gemeinhin als Synthesegas bezeichnet werden. Zur Durchführung von Hydroformylierungen mit "nacktem" Rhodium sei an dieser Stelle beispielhaft auf die folgenden Literaturstellen verwiesen:  
US-A 4 400 547; DE-A 33 38 340; DE-A 26 04 545; WO 82/03856; Chem. Ber. 102, 2238 (1969); Tetrahedron Lett. 29, 3261 (1968); Hydrocarbon Process. 85 - 86 (1975) EP-A 588 225, WO 95/25080, EP-A 695 734, WO 96/16012, WO 97/30016, DE-A 19608559, EP-A 885 183.

Allerdings hat auch die Hydroformylierung mit "nacktem" Rhodium den Nachteil, daß sich der thermolabile Rhodium-Katalysator (vgl. US 4 400 547) infolge der thermischen Belastung bei der destillativen Aufarbeitung des Hydroformylierungsproduktes teilweise zu metallischem Rhodium zersetzt, das sich an den Wandungen des Reaktors und Rohrleitungen abscheidet. Das ausgefallene Rhodiummetall kann nicht wieder in die Hydroformylierungsreaktion zurückgeführt werden, da es unter den Hydroformylierungsbedingungen nicht in die katalytisch aktive Rhodiumverbindung umgewandelt werden kann. Die aus diesem chemischen Verhalten der "nackten" Rhodium-Katalysatoren resultierenden Rhodiumverluste haben bislang eine größere industrielle Anwendung dieses Verfahrens verhindert.

In DE-A 33 38 340 und US 4 400 547 werden Verfahren zur Hydroformylierung mittels "nackter Rhodium-Katalysatoren" beschrieben, bei denen zur Verhinderung der Rhodiumabscheidungen dem Reaktionsaustrag der Hydroformylierung ein Phosphin oder Phosphit zugesetzt wird, welche den Rhodium-Katalysator durch Bildung von Phosphin- oder Phosphit-Komplexen vor einer thermischen Zersetzung im Zuge der destillativen Aufarbeitung des Hydroformylier-

rungsaustrags schützt. Nach Abschluß der Destillation wird der rhodiumhaltige Destillationssumpf mit einem Oxidationsmittel behandelt, wobei das Rhodium in katalytisch aktiver Form aus den betreffenden Phosphin- oder Phosphit-Komplexen freigesetzt wird und die Phosphin- oder Phosphitliganden zu den entsprechenden unter Hydroformylierungsbedingungen keine Rhodium-Komplexe bildenden Phosphinoxiden und Phosphaten oxidiert werden. Der oxidierte Destillationssumpf wird dann erneut als Katalysator zur Hydroformylierung eingesetzt. Die bei der Oxidation entstandenen oxidierten Phosphorverbindungen stören bei der Hydroformylierung in der Regel nicht, jedoch reichern sich verfahrensbedingt die oxidierten Phosphorverbindungen in diesem Hydroformylierungskreislauf an. Neben diesen oxidierten Phosphorverbindungen reichern sich verfahrensbedingt auch die entstehenden hochsiedenden Komponenten (z.B. Aldolkondensationsprodukte der Aldehyde) im Katalysatorkreislauf an, da diese nicht mit den Produkten abdestilliert werden können und somit eine Ausschleusung aus dem Katalysatorkreislauf erfordern.

Gemäß US-A 4 252 678 werden homogene, kolloidale Metallcluster der Elemente Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium, die an ein Polymer gebunden sind, als Katalysatoren für die Hydroformylierung verwendet. Als hierzu verwendbare Polymere werden Vinylpolymere genannt, die Alkenyl-, Phosphin-, Phosphinoxid-, Arsin-, Isonitril- und Isocyanat-Gruppen enthalten, insbesondere Copolymere des Styrols, des Ethylens und deren Derivaten mit Butadien, Isopren, Cyclopentadien, p-Styryldiphenylphosphin und p-Styroidiphenylphosphinoxid. Die Herstellung dieser Metallcluster durch die thermische Zersetzung von Carbonylclustern der betreffenden Metalle gestaltet sich sehr aufwendig, weshalb sich dieses Verfahren nicht durchsetzen konnte.

Liu et al (Macromol. Symp. 105, 179 (1996)) beschreiben die Hydroformylierung von Propylen mit an Polyvinylpyrrolidon gebundenen Rhodiumclustern, die kolloid in Wasser dispergiert sind. Da Polyvinylpyrrolidon im Hydroformylierungsmedium nicht löslich ist, muß bei Anwendung dieses Katalysators im Zwei-Phasen-System Wasser/organisches Hydroformylierungsmedium gearbeitet werden, wodurch wertvoller Hochdruckreaktionsraum im Reaktor durch Wasser belegt wird, mit der Folge einer unbefriedigenden Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf das gesamte Reaktorvolumen. Darüberhinaus sind diese Katalysatoren sehr luftempfindlich und werden beim Kontakt mit Luft im Zuge der Katalysatorrückführung irreversibel deaktiviert.

Schließlich ist aus US-A 3 594 425 ein Verfahren der Hydroformylierung bekannt, bei dem als Liganden phosphorfreie, niedermolekulare Polyamine, auch mit Alkylenoxiden derivatisierte, niedermolekulare Polyamine, verwendet werden. Die im einzelnen beschriebenen Polyamine weisen alle ein Molekulargewicht kleiner 300 auf. Obgleich angegeben ist, daß die Polyamin-Liganden die Möglichkeit eröffnen, den Katalysatorkomplex mit dem Destillationssumpf in die Hydroformylierungsreaktion zurückzuführen, hat die Verwendung der dort beschriebenen Polyamine den Nachteil, daß sie relativ flüchtig sind und insbesondere bei der Hydroformylierung höherer Olefine zumindest teilweise in die Destillatfraktion des Reaktionsprodukts gelangen. Abgesehen davon sind die Katalysatorkomplexe mit diesen niedermolekularen Polyaminliganden bei starker thermischer Belastung im Zuge der destillativen Aufarbeitung des Hydroformylierungsaustrags nicht stabil, so dass sich ein Teil des Katalysatormetalls abscheidet. Somit ist dieses Verfahren im großtechnischen Maßstab wirtschaftlich nicht durchführbar.

Es bestand daher die Aufgabe, Liganden zu finden, die ein industriell anwendbares Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit Katalysatorrückführung, das universell anwendbar ist und insbesondere bei der Hydroformylierung höherer Olefine eine vollständige Abtrennung und damit eine praktisch verlustfreie Rückführung des Katalysators und des Liganden gestattet und das nicht die anderen genannten Nachteile, wie Abscheidung metallischen Rhodiums oder destillative Ligandenverluste hat, ermöglichen.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Aldehyden und Alkoholen durch Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart eines im Reaktionsgemisch homogen gelösten Komplexkatalysators, enthaltend ein Metall der Gruppe VIIIA des Periodensystems der Elemente und als Ligand eine phosphorfreie, mehrzählige, zur Komplexbildung befähigte Stickstoffverbindung, bei Temperaturen von 50 bis 100°C und Drücken von 20 bis 1000 bar und Rückführung des Katalysatorkomplexes in die Hydroformylierungsreaktion gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

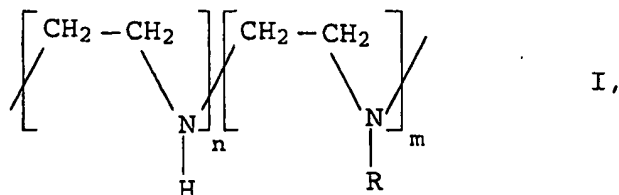
- a) als Liganden derivatisierte, im wesentlichen nicht wasserlösliche und zur Komplexbildung befähigte Polyamine mit einem mittleren Molekulargewicht größer 1000 Dalton und mit mindestens 10 Stickstoffatomen verwendet,
- b) aus dem Reaktionsgemisch nach Beendigung der Hydroformylierungsreaktion und destillativer Abtrennung oder partieller destillativer Abtrennung der Aldehyde und Alkohole den im Destillationssumpf verbleibenden Katalysatorkomplex und über-

schüssigen Liganden vollständig oder zum Teil in die Hydroformylierung zurückführt und

- c) kontinuierlich oder zumindest absatzweise zumindest einen Teil der Hochsieder aus dem Sumpf der Destillation des Reaktionsgemisches ausschleust.

Insbesondere wurde diese Aufgabe gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Aldehyden und Alkoholen durch Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart eines im Reaktionsgemisch homogen gelösten Komplexkatalysators, enthaltend ein Metall der Gruppe VIIIA des Periodensystems der Elemente und als Ligand eine phosphorfreie, mehrzählige, zur Komplexbildung befähigte Stickstoffverbindung, bei Temperaturen von 50 bis 100°C und Drücken von 20 bis 1000 bar und Rückführung des Katalysatorkomplexes in die Hydroformylierungsreaktion, wobei man

- a) als Polyaminliganden Polyethylenimine bestehend im wesentlichen aus Einheiten der Formel I verwendet,

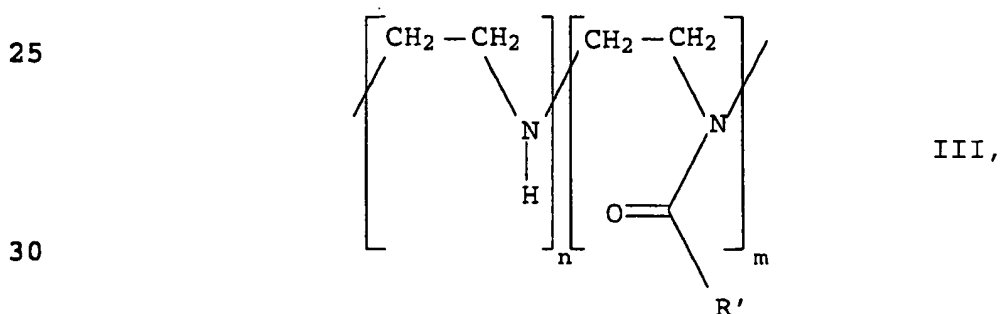


in der die Summe aus  $m + n$  mindestens 10 und das Verhältnis aus  $m/m+n$  0,01 bis 1 beträgt und R gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkanoylgruppen mit bis zu 30 C-Atomen oder Hydroxyalkyl(poly)oxyalkylengruppen mit bis zu 500 Alkylenoxy-Einheiten bedeuten,

- b) aus dem Reaktionsgemisch nach Beendigung der Hydroformylierungsreaktion und destillativer Abtrennung oder partieller destillativer Abtrennung der Aldehyde und Alkohole den im Destillationssumpf verbleibenden Katalysatorkomplex und überschüssigen Ligand vollständig oder zum Teil in die Hydroformylierung zurückführt und
- c) kontinuierlich oder zumindest absatzweise zumindest einen Teil der Hochsieder aus dem Sumpf der Destillation des Reaktionsgemisches ausschleust.

Der Begriff „derivatisierte, im wesentlichen nicht wasserlösliche und zur Komplexbildung befähigte Polyamine“ im Sinne der vorliegenden Anmeldung bezieht sich auf polymere Polyamine, deren Aminogruppen durch Umsetzung mit z.B. Alkylierungs-, Arylierungs-,

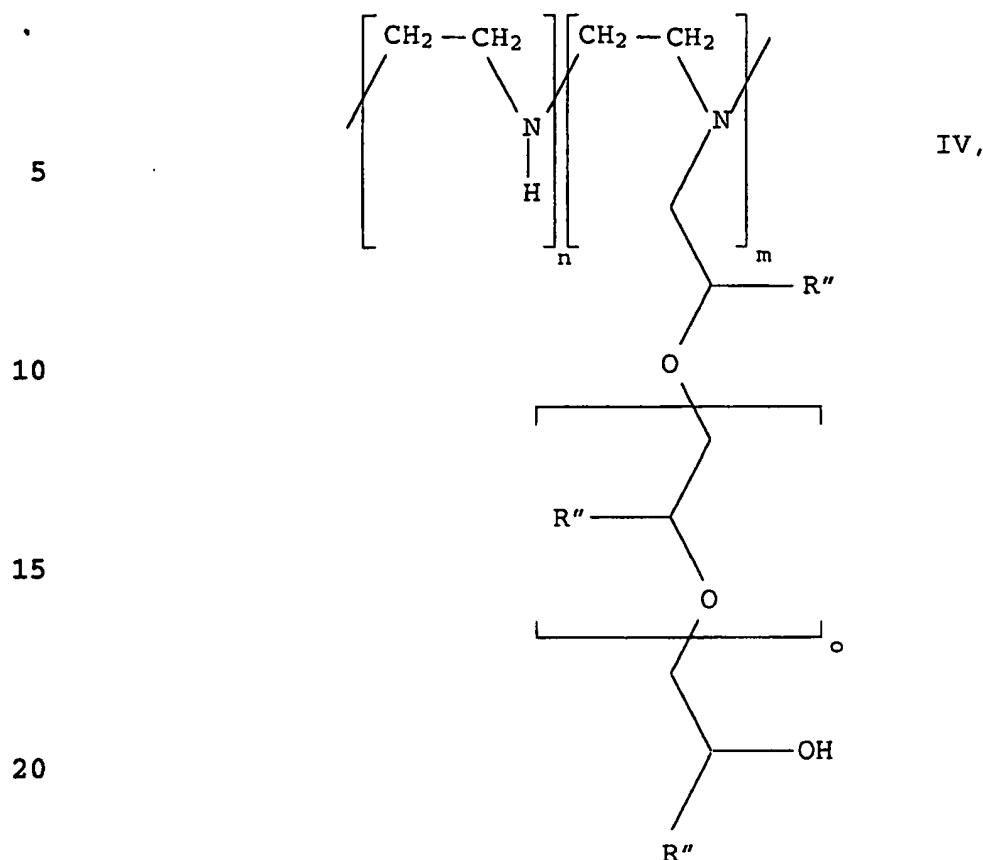
- Amidierungs- oder Alkoxylierungsmitteln in so einem Maße alkyliert, aryliert, amidiert oder alkoxyliert worden sind oder aber auch durch chemische Abbaureaktionen, z.B. Hydrolyse oder Hydrogenolyse, aus vollständig an ihren Aminogruppen alkylierten, arylierten, amidierten oder alkoxylierten polymeren Ausgangspolyaminen solchermaßen durch Alkyl-, Aryl-, Alkanoyl- oder Alkoxygruppen substituiert sind, daß diese polymeren Polyamine im wesentlichen wasserunlöslich, jedoch in der Reaktionsmischung der Hydroformylierungsreaktion löslich werden und mindestens noch ein Teil der Stickstoffatome der Aminogruppen zur Komplexbildung mit dem Metall der Gruppe VIIIA zur Verfügung steht. Solche derivatisierten Polyamine können z.B. aus Polyethylenimin oder Polyvinylamin oder Vorläuferverbindungen des Polyvinylamins, wie Polyvinylformamid, durch die vorgenannten Umsetzungen erzeugt werden.
- Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren derivatisierte Polyamine auf Basis von Polyethylenimin verwendet, insbesondere alkylierte, arylierte, amidierte oder alkoxylierte Polyethyleniminderivate.
- Als erfindungsgemäß zu verwendende Liganden kommen insbesondere Polyethylenimine bestehend im wesentlichen aus Einheiten der Formel III in Betracht



- in der der Rest R' Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 21 C-Atomen, bedeutet, die Summe aus n und m mindestens 10 und das Verhältnis aus m/m+n 0,01 bis 1 beträgt.

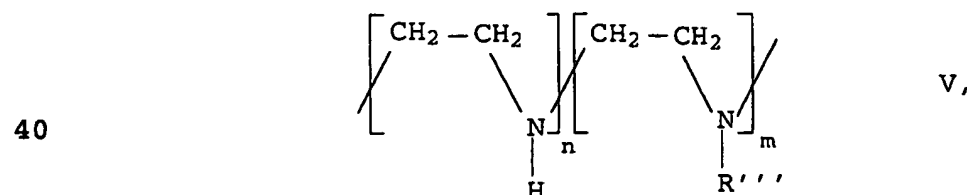
Weitere in Betracht kommende Liganden sind Polyethylenimine bestehend im wesentlichen aus Einheiten der Formel IV

7



in der R'' Wasserstoff oder niedermolekulares Alkyl, d.h. eine C<sub>1</sub>-  
 25 bis C<sub>12</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, bedeutet, die Summe  
 aus n und m mindestens 10 und das Verhältnis aus m/m+n 0,01 bis 1  
 beträgt und o einen Wert von 0 und 500 haben kann. Diese  
 Verbindungen werden als alkoxylierte Polyethylenimine bezeichnet  
 und sind in DE-A 44 35 688 und DE-A 22 27 546 beschrieben. Auf  
 30 die Angaben dieser Vorliteratur, insbesondere in Bezug auf die  
 Herstellung der Polyamine, wird ausdrücklich Bezug genommen und  
 deren Angaben dazu sollen als hier inkorporiert gelten.

Als für das erfindungsgemäße geeignete Liganden sind außerdem Po-  
 35 lyethylenimine zu nennen, die im wesentlichen aus Einheiten der  
 Formel V



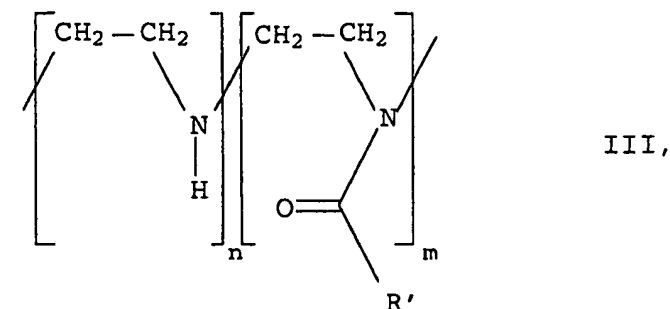
zusammengesetzt sind, worin R''' für gleiche oder verschiedene  
 Gruppen, ausgewählt aus gegebenenfalls substituierten C<sub>1</sub>- bis  
 45 C<sub>30</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl-,  
 C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl-, C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl, vorzugsweise Phenyl-,  
 oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aralkyl, vorzugsweise Benzyl- oder Phenylethyl-

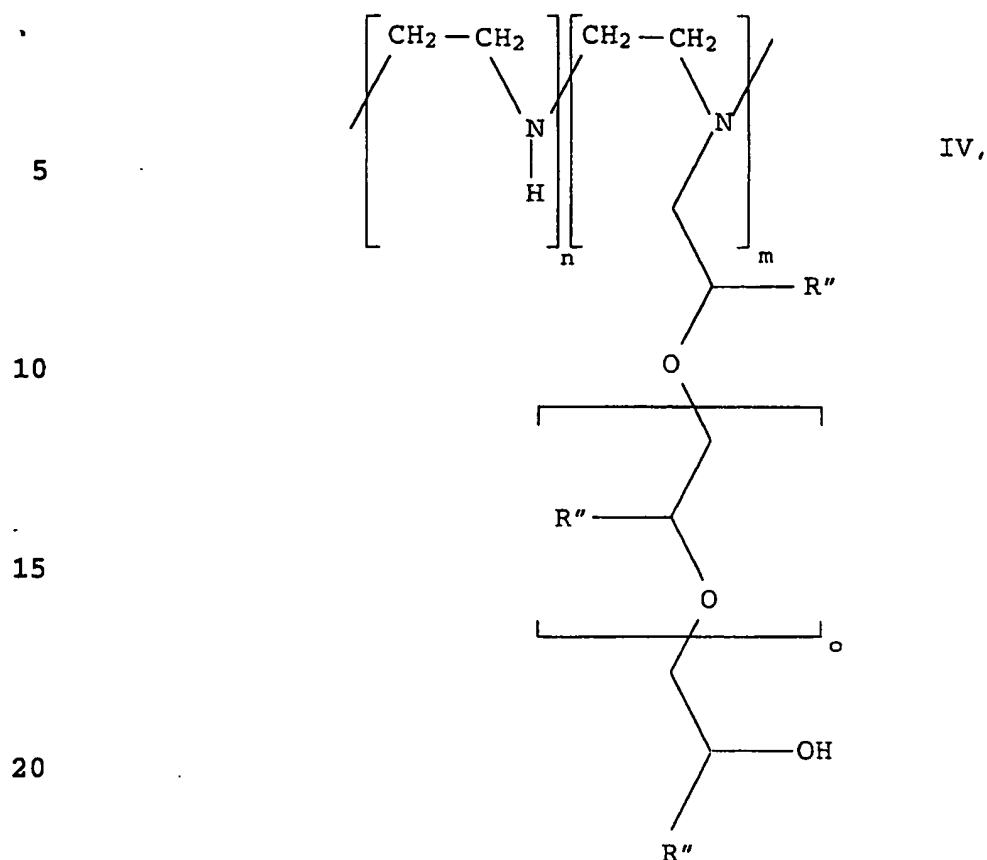
Gruppen, steht und in der die Summe aus  $m + n$  mindestens 10 und das Verhältnis  $m/m + n$  0,01 bis 1 beträgt. Unter den Polyethylenaminliganden der Formel V sind solche bevorzugt, in denen  $R'''$  eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe ist. Die Polyethyleniminliganden der Formel V können auf konventionelle Weise z.B. aus Polyethylenimin mit den  $R'''$  entsprechenden Aldehyden oder Alkoholen durch reduktive Aminierung oder durch Umsetzung des Polyethylenimins mit den  $R'''$  entsprechenden Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylhalogeniden in Gegenwart einer Base hergestellt werden.

Das Molekulargewicht der erfindungsgemäß zu verwendenden derivatisierten Polyaminliganden gemäß Formeln I, III, IV und V beträgt mindestens 1000 Dalton, vorzugsweise mehr als 10000 Dalton. Hierbei handelt es sich um eine mittlere Molmasse (Gewichtsmittel  $M_w$ ), da bei der Herstellung der Polyamine und weiterer Umsetzung wie üblich eine breite Molekulargewichtsverteilung eintritt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyamin-Liganden sind im Hydroformylierungsmedium vollständig löslich, aber im wesentlichen wasserunlöslich. Dies bedeutet, daß z.B. nicht mehr als 1 g/l sich in Wasser bei Raumtemperatur lösen und sie aus dem Reaktionsgemisch nicht mit Wasser extrahiert werden können.

Im besonderen kommen Verbindungen bestehend im wesentlichen aus Einheiten der Formeln III bzw. IV in Betracht





bei denen die Summe aus  $n + m$  mindestens 10 und das Verhältnis  
 25  $m/m+n$  0,01 bis 1 beträgt o einen Wert bis zu 500 hat,  $R'$  eine  
 Alkylgruppe mit 5 bis 30 C-Atomen und  $R''$  Wasserstoff oder die Me-  
 thylgruppe bedeutet.

Im einzelnen kommen z.B. in Betracht:

30

Umsetzungsprodukte von Polyethylenimin (hergestellt durch Poly-  
 merisation von Aziridin) mit einem mittleren Molekulargewicht von  
 200 bis 2 Millionen Dalton, mit  $C_1$ - bis  $C_{30}$ -Carbonsäuren, bevor-  
 zugt  $C_5$ - bis  $C_{30}$ -Carbonsäuren, insbesondere mit aufgrund ihres  
 35 günstigen Preises vorzugsweise mit aus natürlichen Quellen zur  
 Verfügung stehenden Carbonsäuren, wie natürlich vorkommenden  
 Fettsäuren oder deren Gemischen oder Naphthensäuren, beispiels-  
 weise mit Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure,  
 Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurin-  
 40 säure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure,  
 Behensäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Erucasäure usw.,  
 ferner mit aus technischen Quellen preiswert verfügbaren Carbon-  
 säuren, wie 2-Ethylhexansäure sowie 2-Propylheptansäure, wobei  
 der Amidierungsgrad 30 bis nahe 100 %, bezogen auf die amidier-  
 45 baren Aminogruppen beträgt. Solche Polyethyleniminamide können  
 z.B. nach dem Verfahren von DE-A 37 27 704 durch Umsetzung des

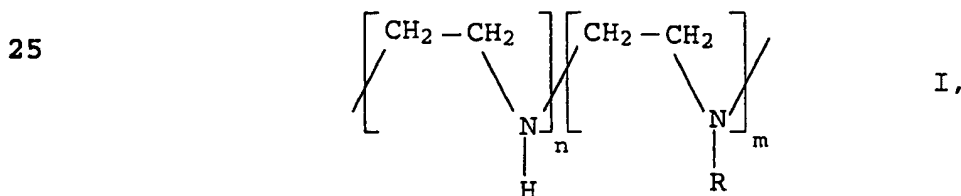
Polyethylenimins mit den betreffenden Carbonsäureanhydriden oder Estern hergestellt werden.

Weiterhin Umsetzungsprodukte des vorgenannten Polyethylenimins mit 1 bis zu 500 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder 1,2-Butylenoxid pro Monomereinheit des Polyethylenimins, wie sie in DE-A 44 35 688 beschrieben sind.

Unter Hydroformylierungsbedingungen bilden sich aus Metallverbindungen, insbesondere Metallsalzen der Gruppe VIIIA des Periodensystems der Elemente und den erfindungsgemäß zu verwendenden Liganden in situ neue Hydroformylierungskomplekkatalysatoren der Formel II



in der L einen Liganden in Form eines derivatisierten, im wesentlichen nicht wasserlöslichen und zur Komplexbildung befähigten Polyamins mit mindestens 10 Stickstoffatomen und mit einem mittleren Molekulargewicht größer 1000 Dalton, vorzugsweise größer 10000 Dalton, insbesondere einen Liganden bestehend im wesentlichen aus Einheiten der Formel I



in der die Summe aus  $m + n$  mindestens 10 und das Verhältnis aus  $m/m+n$  0,01 bis 1 beträgt und R gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkyl-, Alkanoylreste mit bis zu 30 C-Atomen oder Hydroxyalkyl(poly)oxyalkylengruppen mit 1 bis zu 500 Alkylenoxy-Einheiten bedeuten, M ein Element der Gruppe VIIIA des Periodensystems der Elemente, insbesondere Rhodium oder Ruthenium, besonders bevorzugt Rhodium, y die Zahlen 1 bis 4 und z die Zahlen 0 bis 2 bedeutet.

Als zu hydroformylierende Olefine kommen beliebige Olefine, z.B. solche mit 4 bis 24 C-Atomen, insbesondere Olefine von 4 bis 14 C-Atomen in Betracht.

Die Olefine können geradkettig oder verzweigt sein und können  $\alpha$ -olefinische und/oder interne Doppelbindungen enthalten. Im einzelnen können z.B. Octen-1, Dodecen-1, Tetradecen-1, Trimer- und Tetramerpropylen, oder Dimer-, Trimer- und Tetramerbutylen im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Ebenso können unge-

sättigte Oligomere anderer Olefine, z.B. Hexenoligomere, hydroformyliert werden, desgleichen Cooligomere verschiedener Olefine. Die aus diesen Olefinen gebildeten Aldehyde dienen als Vorstufen für die Herstellung von Weichmacheralkoholen und Tensiden, die  
5 daraus auf an sich bekannte Weise durch Hydrierung erzeugt werden können. Die zur Hydroformylierung eingesetzten Olefine können durch eine Vielzahl technischer Verfahren, wie sie beispielsweise in Weissermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie, S. 67 - 86, Verlag Chemie, Weinheim, 1994, beschrieben sind, hergestellt wer-  
10 den.

Die Hydroformylierung erfolgt in an sich bekannter Weise bei Temperaturen von 50°C bis 200°C, vorzugsweise bei 70 bis 180°C und insbesondere bei 80 bis 170°C und Drücken von 5 bis 600 bar,  
15 vorzugsweise 10 bis 400 bar und insbesondere bei 20 bis 300 bar. Der Katalysator wird in der Regel in situ gebildet durch Zugabe einer das Metall der Gruppe VIIIA des Periodensystems der Elemente enthaltenden Verbindung und einem Überschuß z.B. einem 2 bis 1000 molaren Überschuß, vorzugsweise einem 4 bis 500-fachen  
20 und insbesondere einem 10 bis 100-fachen molaren Überschuß des Liganden, vorzugsweise dem der Formel I, berechnet auf der Basis der Monomereinheiten des Polyamins, so daß sich unter den Reaktionsbedingungen die Komplexkatalysatoren der Formel II bilden. Da die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren außer ihrer  
25 Hydroformylierungsaktivität auch eine gewisse Hydrieraktivität haben, entstehen bei als Wertprodukte zusätzlich zu den Aldehyden auch die diesen Aldehyden entsprechenden Alkohole.

Im übrigen wird auf einschlägige Literatur über die Hydroformy-  
30 lierung z.B. Falbe s.o. verwiesen.

Der Austrag aus der Hydroformylierungsstufe wird vor seiner destillativen Aufarbeitung entspannt. Dabei wird nicht umgesetztes Synthesegas freigesetzt, das in die Hydroformylierung zurück-  
35 geführt werden kann. Entsprechendes gilt für das bei der Entspannung in die Gasphase übergegangene, nicht umgesetzte Olefin, das, gegebenenfalls nach destillativer Abtrennung darin enthaltener, inerter Kohlenwasserstoffe, ebenfalls in die Hydroformylierung zurückgeführt werden kann.. Die Destillation des entspannten  
40 Hydroformylierungsaustrags wird im allgemeinen bei Drücken von 0,1 bis 1000 mbar absolut, vorzugsweise von 1 bis 500 mbar und besonders bevorzugt von 10 bis 200 mbar durchgeführt.

Die Temperatur, die in der Destillation eingestellt werden muß,  
45 ist abhängig von der Art des Hydroformylierungsprodukts und der verwendeten Destillationsapparatur. Für das erfindungsgemäße Verfahren können im allgemeinen beliebige Destillationsapparaturen

verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Apparate eingesetzt, die niedrige Investitionskosten verursachen und eine möglichst niedrige Destillationstemperatur erlauben, wie Dünnschichtverdampfer, Wischblattverdampfer oder Fallfilmverdampfer, da mit höherer Temperatur die gebildeten Aldehyde im Reaktionsaustrag Folgereaktionen wie Aldolkondensationen eingehen können. Da diese Destillation im wesentlichen der Abtrennung der Hydroformylierungsprodukte Aldehyd und Alkohol und gegebenenfalls noch vorhandener anderer Leichtsieder, wie nicht umgesetztem Olefin und Inerten, von hochsiedenden Kondensationsprodukten der Aldehyde, sogenannten Hochsiedern, und dem Katalysator und überschüssigem Liganden dient, kann es zweckmäßig sein, die so abgetrennten Hydroformylierungsprodukte und gegebenenfalls Olefine und Inerte, einer weiteren destillativen Reinigung, die auf herkömmliche Weise durchgeführt werden kann, zu unterziehen.

Ein wesentliches Kombinationsmerkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Rückführung des Komplexkatalysators und des überschüssigen Liganden aus dem Destillationsrückstand des Reaktionsgemisches. Dabei kann entweder

- a) der Destillationssumpf, der den Katalysator und überschüssigen Ligand enthält, insgesamt zurückgeführt werden, oder
- 25 b) der Katalysator und überschüssiger Ligand mit einem Lösungsmittel, in dem der Katalysator und der überschüssige Ligand unlöslich oder nahezu unlöslich ist, ausgefällt und nur das Fällungsprodukt zurückgeführt werden, oder
- 30 c) der Katalysator und überschüssiger Ligand durch Ultrafiltration des Destillationssumpfes gewonnen und das Retentat zurückgeführt werden oder
- 35 d) die im Destillationssumpf enthaltenen Hochsieder mittels Wasserdampfdestillation vom Katalysator und überschüssigem Liganden abgetrennt werden und nur der nach der Wasserdampfdestillation erhaltene, Katalysator und überschüssigen Liganden enthaltene Destillationssumpf in die Hydroformylierungsreaktion zurückgeführt wird, wobei im Falle (a) zur Vermeidung einer Anreicherung von Hochsiedern im Kreislauf eine Kombination mit den Methoden b) und/oder c) und/oder d) vorteilhaft ist.
- 40

Es versteht sich für den Fachmann von selbst, daß alternativ zu den Methoden b), c) und d) zwecks Vermeidung einer Aufpegelung von Hochsiedern im Reaktionsgemisch der Hydroformylierung auch ein Teil des Destillationssumpfes aus dem Verfahren von Zeit zu

Zeit ausgeschleust werden und der weiteren Aufarbeitung zur Rückgewinnung des Gruppe VIIIA Metalls und gewünschtenfalls des verwendeten Liganden zugeführt werden kann. Bei einer solchen Vorgehensweise ist es selbstverständlich, daß eine der ausgeschleusten Menge an Gruppe VIIIA Metall und Ligand entsprechende Menge dieser Verbindungen durch Zufuhr dieser Verbindungen in die Hydroformylierungsreaktion ergänzt werden muß.

#### Methode a)

10

Man verwendet bevorzugt solche erfindungsgemäße Liganden, die bei 25°C einen Dampfdruck von weniger als  $10^{-5}$ , vorzugsweise weniger als  $10^{-6}$  mbar aufweisen. Dies bedeutet, daß der Polyamin-Ligand einen so hohen Siedepunkt hat, daß bei der Destillation des Reaktionsaustrages der gesamte Ligand-Gruppe-VIIIA-Metall-Komplex und der gesamte nicht zur Komplexbildung benötigte Ligand im Sumpf der Destillation verbleiben und der Sumpf aus dieser Destillation zusammen mit frischem Olefin in die Reaktion zurückgeführt werden kann.

20

Dieses Verfahren führt überraschenderweise zu ausgezeichneten Ergebnissen bei der Hydroformylierung mit destillativer Aufarbeitung des Reaktionsaustrages, da die zu verwendenden Liganden sehr gute Stabilisatoren für den thermolabilen Katalysator sind und aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes quantitativ im Destillationssumpf verbleiben und somit Verluste des Liganden als auch der Metallkomponente des Katalysators weitestgehend vermieden werden können, selbst wenn eine sehr kostengünstige Destillation mit einer niedrigen Zahl von theoretischen Böden wie z.B. Dünnschichtverdampfung oder Fallfilmverdampfung eingesetzt wird.

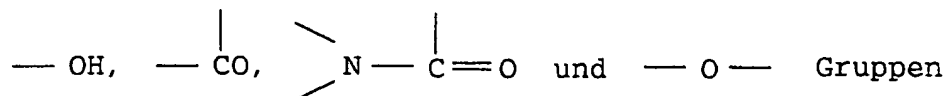
Da bei dieser Variante des Verfahrens sämtliche hochsiedende Nebenprodukte wieder in die Reaktion gelangen, tritt eine gewisse Aufpegelung der Hochsieder ein und es wird erforderlich kontinuierlich oder absatzweise eine Ausschleusung von Hochsiedern vorzunehmen. Dies kann z.B. dadurch geschehen, daß man nach den unten beschriebenen Varianten b), (c) und d) zumindest zeitweise eine Abtrennung des Katalysatorkomplexes und des überschüssigen Liganden aus dem Destillationssumpf vornimmt und den überwiegend Hochsieder enthaltenden Rest ausschleust.

#### Methode b)

Wesentlich für diese Methode der Fällung des Katalysatorkomplexes und des überschüssigen Liganden ist eine Lösungsmittel, das sich mit den organischen Bestandteilen des Destillationssumpfes der Reaktionsaustrag in einem weiten Bereich mischbar ist, in dem je-

doch der Katalysatorkomplex und der Ligand unlöslich oder nahezu unlöslich ist, so daß es möglich wird, durch Wahl der Art und Menge des Lösungsmittels den Katalysatorkomplex und den Ligand auszufällen, die nach Abtrennung durch Dekantation oder Filtra-  
 5 tion in die Hydroformylierung zurückgeführt werden kann, wobei dies bevorzugt in Form einer Lösung z.B. gelöst in dem der Reaktion zuzuführenden Olefin geschieht.

Als Lösungsmittel kommt eine große Zahl von polaren Lösungsmitteln, die vor allem



15 aufweisen, also Alkohole, Ketone, Amido oder Ether, vorzugsweise Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Alkylpyrrolidone, Glykole, Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol sowie beliebige Mischungen dieser Lösungsmittel oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Betracht.

20

Die Art und Menge des anzuwendenden Lösungsmittel kann der Fachmann durch wenige Handversuche im einzelnen ermitteln. Im allgemeinen wird die Menge des Lösungsmittels möglichst niedrig gehalten, damit der Wiedergewinnungsaufwand möglichst gering ist.  
 25 Demgemäß werden in der Regel, bezogen auf das Volumen des Destillationssumpfes, die 1 bis 50, vorzugsweise die 3 bis 15-fache Menge benötigt.

Methode c)

30

Infolge des großen Unterschieds der Molekulargewichte des Katalysatorkomplexes und überschüssigen Liganden einerseits und der im Destillationssumpf verbleibenden Hochsieder andererseits ist es auch möglich, Katalysatorkomplex und Ligand durch Ultrafil-  
 35 tration von den Hochsiedern abzutrennen. Dazu beträgt das mittlere Molekulargewicht des Liganden mehr als 1000 Dalton, vorzugsweise mehr als 10000 Dalton.

Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich be-  
 40 trieben werden.

Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise (Figur 1) werden die Edukte 1 in Anwesenheit vom Katalysator und Liganden in dem Reaktor R umgesetzt. Der Reaktorausstrag 2 wird in einer Destillationsappa-  
 45 ratur K in einen Destillatstrom 3, der die Oxoprodukte enthält, und in einen Rückstandstrom 4 getrennt. Der katalysatorhaltige Sumpf 4 wird kontinuierlich einer Membranfiltrationsanlage M

- zugeleitet. In dieser Membrananlage wird der Sumpf, der Hochsieder (oder ein Gemisch Hochsieder, Edukte und Oxoprodukte), Katalysator und Liganden enthält, aufgearbeitet. Die Hochsieder (und gegebenenfalls Edukte und Oxoprodukte) permeieren durch die
- 5 Membran. Der an Hochsieder (und gegebenenfalls an Edukten und Oxoprodukten) abgereicherte und an Katalysator und Liganden angereicherte Retentatstrom 5 wird in die Hydroformylierung zurückgeführt.
- 10 Bei der diskontinuierlichen Fahrweise (Figur 2) werden gleichermaßen die Edukte 1 in Anwesenheit vom Katalysator und Liganden in dem Reaktor R umgesetzt. Am Ende der Reaktion wird der Reaktoraustrag in einer Destillationsapparatur K in einen Destillatstrom 3, der die Oxoprodukte enthält, und in einen Rückstandstrom 4 getrennt.
- 15 Dieser katalysatorhaltige Sumpf aus der Destillation wird in dem Behälter B gesammelt. Am Ende der Destillation kann der Behälterinhalt als Batch in der Membranfiltrationsanlage M aufgearbeitet werden. Der an Hochsieder (und gegebenenfalls an Edukten und Oxoprodukten) abgereicherte und an Katalysator und Liganden
- 20 angereicherte Destillationssumpf wird am Ende der Ultrafiltration in den Reaktor für die nächste Charge der Hydroformylierung zurückgeführt.

- Die Ultrafiltration kann einstufig (Figur 3) oder mehrstufig
- 25 (vorzugsweise zweistufig gemäß Figur 4) betrieben werden. In jeder Stufe wird die Feedlösung in einer Druckpumpe HP auf Filtrationsdruck gebracht; in einer zweiten Pumpe KP wird dann durch Rückführung eines Teils des Retentatstroms die Überströmung, d.h. Benetzung, der Membran sichergestellt. In der mehrstufigen Variante wird der Permeatstrom einer Stufe der nachgeschalteten Stufe zugeleitet und der Retentatstrom dieser nachgeschalteten Stufe der vorherigen Stufe zugeleitet. Durch diese Aufarbeitung des Permeats ist eine bessere Rückhaltung des Katalysators und des Liganden erreichbar.

- 35 Im Fall einer mehrstufigen Anlage können die verschiedenen Stufen mit der gleichen Membran oder mit unterschiedlichen Membranen ausgerüstet sein.

- 40 Die Ultrafiltration wird bei Transmembrandrücken von 0,5 bis 20 bar, vorzugsweise 2 bis 12 bar und bei Temperaturen bis 200°C je nach Membranmaterial betrieben. Die Überströmungsgeschwindigkeit in dem Modul beträgt 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 m/s. Die Katalysatorkonzentration in der Feedlösung zur Membran beträgt 5
- 45 bis 2000 ppm, die Polymerkonzentration, also die Konzentration an freiem Polyamin-Ligand, beträgt 1 bis 12 Gew.-%.

Für die Ultrafiltration kommen alle Membranen in Betracht, die im System stabil sind. Die Trenngrenze der Membranen beträgt 500 bis 200 000 Dalton. Für das Membranmaterial kommen Polymere (1), keramische Materialien (2), Glas, Metall oder Keramik auf Metall (3) in Betracht. In der folgenden Tabelle sind Beispiele von solchen Membranen zusammengestellt.

	Typ	Bezeichnung	Material	Trenngrenze	Hersteller
10	(1)	MPF-U20-S	Polysulfon	20 000 Dalton	Membran Products Kiryat Weizmar
	(2)	K00X1040	ZiO <sub>2</sub> auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	15 000 Dalton	Tech-Sep
15	(2)		TiO <sub>2</sub>	5 000 bis 10 000 Dalton	Inocermic Gesellschaft für Innovative Keramik mbH
	(2)		TiO <sub>2</sub>	5 000 Dalton	Société des Céramiques Techniques
20	(3)		TiO <sub>2</sub> auf Edelstahl		Graver Chemical Company

Methode d)

25 Eine weitere Möglichkeit zur Ausschleusung von hochsiedenden Kondensationsprodukten der Aldehyde besteht darin, diese aus dem Sumpf der Destillation mittels Wasserdampfdestillation abzutrennen. Die Wasserdampfdestillation des Destillationssumpfes kann diskontinuierlich, also absatzweise, oder kontinuierlich erfolgen, wobei die Wasserdampfdestillation in der Destillationsappara-  
 30 tur selbst oder einer separaten Vorrichtung zur Wasserdampfdestillation vorgenommen werden kann. Beispielsweise kann bei der diskontinuierlichen Ausgestaltung des Verfahrens der Destillationssumpf vor seiner Rückführung in die Hydroformylierung durch  
 35 Durchleiten von Wasserdampf ganz oder teilweise von hochsiedenden Kondensationsprodukten befreit werden oder der Destillationssumpf je nach Hochsiederanfall von Zeit zu Zeit in einer separaten Apparatur einer Wasserdampfdestillation unterzogen werden. Die kontinuierliche Ausgestaltung dieser Methode kann z.B. so erfolgen,  
 40 daß der Destillationssumpf oder ein Teil des Destillationssumpfes vor seiner Rückführung in die Hydroformylierung kontinuierlich einer Wasserdampfdestillationsapparatur zugeführt und darin ganz oder teilweise von Hochsiedern befreit wird. Ebenso ist es möglich, die destillative Aufarbeitung des Hydroformylierungsaus-  
 45 trags von vornherein kontinuierlich in Gegenwart von Wasserdampf zu betreiben, um gleichzeitig mit dem Aldehyd und dem Alkohol auch die Hochsieder vom Katalysator und dem Liganden abzutrennen.

## 17

Es versteht sich von selbst, daß bei einer solchen Vorgehensweise in einer nachfolgenden Fraktionier- oder Destillationseinrichtung die Wertprodukte von den Hochsiedern und gegebenenfalls von Wasser geschieden werden müssen.

5

Die Wasserdampfdestillation erfolgt im allgemeinen auf herkömmliche Weise durch Einleiten von Wasserdampf in den Hochsieder enthaltenden Destillationssumpf und nachfolgende Kondensation des Wasserdampfdestillates. Vorteilhaft wird dabei der Wasserdampf so durch den Destillationssumpf geleitet, daß er nicht im Destillationssumpf kondensiert. Dies kann durch die Wahl der Druck- und/oder Temperaturbedingungen, unter denen die Wasserdampfdestillation durchgeführt wird, bewirkt werden. Dabei kann sowohl verminderter Druck angewendet werden oder bei Verwendung überhitzten Wasserdampfes auch erhöhter Druck. Im allgemeinen wird die Wasserdampfdestillation bei einer Temperatur von 80 bis 200°C und bei einem Druck von 1 mbar bis 10 bar, vorzugsweise von 5 mbar bis 5 bar, vorgenommen. Dabei wird der Wasserdampf bezüglich der im Sumpf enthaltenen hochsiedenden Kondensationsprodukte der Aldehyde (Hochsieder) im allgemeinen in einem Gewichtsverhältnis Wasserdampf : Hochsieder von 10 : 1 bis 1 : 10 durch den Destillationssumpf geleitet. Nach Beendigung der Wasserdampfdestillation kann der so ganz oder teilweise von Hochsiedern befreite, Katalysator und überschüssigen Liganden enthaltende Destillationssumpf in die Hydroformylierung zurückgeführt werden.

Wie bereits bei der Methode (a) erwähnt, kann es zweckmäßig sein, die Methoden a) und b) bzw. a) und c) bzw. a) und d) zu kombinieren.

30

In allen Fällen führt das erfindungsgemäße Verfahren zu gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Ergebnissen, da es nun mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Liganden gelingt, sowohl das sehr zersetzungsempfindliche "nackte" Rhodium zu stabilisieren als auch den Katalysatorkomplex und überschüssigen Ligand in großtechnisch verwertbarer Weise in die Hydroformylierungsreaktion zurückzuführen.

40

45

## Beispiele

## (A) Herstellung der derivatisierten Polyaminliganden

## 5 Beispiel 1

Allgemeines Beispiel für die Ethoxylierung eines Polyamins, hier beschrieben für ein Polyethylenimin mit einem mittleren Molekulargewicht von 5000.

10

## Beispiel 1a)

Monoalkoxylierung eines Polyethylenimins in Wasser (erste Stufe)

In einen Autoklaven wurden 43 g eines Polyethylenimins mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von ca. 5000 zusammen mit 43 g Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurde dann bei einer Temperatur von 90 bis 100°C und einem Druck von max. 4 bar 44 g Ethylenoxid während 30 min zugegeben. Man rührte 1 h bei dieser Temperatur nach und fügte 20 g 50 Gew.-%ige wäßrige KOH-Lösung zu. Bei vermindertem Druck (bis ca. 10 mbar) wurde das Wasser vollständig abdestilliert, wobei man während 5 h die Temperatur bis auf 120°C erhöhte.

## Beispiel 1b

## 25 Weitere Oxalkylierung (zweite Stufe)

In einem Autoklaven wurde die Vorstufe aus Beispiel 1a bei einer Temperatur von 130 - 140°C und einem Druck bis ca. 4,5 bar mit ca. 480 g Ethylenoxid umgesetzt.

30

## Beispiel 2

Allgemeines Beispiel für die Propoxylierung eines Polyamins, hier beschrieben für ein Polyethylenimin mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 20000.

## Beispiel 2a

Monoalkoxylierung eines Polyethylenimins in Wasser (erste Stufe) und azeotrope Destillation des Wassers nach Zugabe von Xylol

40

In einen Autoklaven wurden 43 g eines Polyethylenimins mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von ca. 20000 zusammen mit 43 g Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurde dann bei einer Temperatur von 90 bis 100°C und einem Druck von max. 4 bar 58 g Propylenoxid während 30 min zugegeben. Man rührte 1 h bei dieser Temperatur nach, kühlte auf ca. 80°C ab, fügte 20 g 50 Gew.-%ige wäßrige

KOH-Lösung und 100 g Xylol zu und trennte sämtliches Wasser durch azeotrope Destillation ab.

#### Beispiel 2b

#### 5 Weitere Oxalkylierung (zweite Stufe) in Gegenwart von Xylol

In einem Autoklaven wurde die Vorstufe aus Beispiel 2a bei einer Temperatur von 130 - 140°C und einem Druck bis ca. 4,5 bar mit 4234 g Propylenoxid umgesetzt.

10

#### Beispiel 3

Synthese eines zu 50 mol-% (bezogen auf amidierbare Aminogruppen) mit Stearinsäure amidiertem Polyethylenimin

- 15 In einem 4 Liter fassenden Kolben, der mit einem Rührer, Thermometer und einer Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet war, wurden 258 g Polyethylenimin eines mittleren Molekulargewichts ( $M_w$ ) von ca. 25000 g/mol unter einem Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 140°C erhitzt. Innerhalb von 30 min gab
- 20 man portionsweise 853,5 g Stearinsäure hinzu. Die Reaktionstemperatur wurde auf 180°C erhöht, wobei die Mischung sich gelb färbte und aufschäumte. Das entstehende Wasser wurde kontinuierlich abdestilliert. Nach 18 h ließ man abkühlen und erhielt 1059 g eines leicht gelben Feststoffs. Das Reaktionsprodukt war klar löslich
- 25 in Xylol, unlöslich in Wasser. Durch Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxid in Xylol konnte kein Restsäuregehalt ermittelt werden.

#### Beispiel 4

- 30 Synthese eines mit 60 mol-% (bez. auf amidierbare Aminogruppen) Laurinsäure amidiertem Polyethylenimins

- In einem 2 Liter fassenden Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Temperaturmessung und einer Destillationsbrücke schmolz man
- 35 297 g (1,48 mol) Laurinsäure unter einem leichten Stickstoffstrom bei 100°C auf. Man erhitzte die Schmelze auf 150°C und fügte über den Tropftrichter 212,5 g einer 50 %igen Lösung eines Polyethylenimins (2,47 mol) eines mittleren Molekulargewichts ( $M_w$ ) von 460000 hinzu. Die Zutropfgeschwindigkeit wurde dabei so gewählt,
- 40 daß die Temperatur zwischen 150 und 155°C gehalten wurde und das zugeführte Wasser abdestillierte. Anschließend erhitzte man für 15 h auf 180°C, wobei das Reaktionswasser der Amidierung abdestilliert wurde. Die Schmelze wurde auf 100°C abgekühlt, dem Reaktor entnommen und bei Raumtemperatur zerkleinert. Man erhielt 364 g
- 45 eines gelben Feststoffs.

Das Reaktionsprodukt war klar löslich in Xylol und Tetrahydrofuran, unlöslich in Wasser. Durch Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxyd in Xylol konnte kein Restsäuregehalt ermittelt werden.

## 5 (B) Hydroformylierung

### Beispiel 5

Hydroformylierung von Dimerbuten mit einem amidiertes Polyethylenimin (aus Beispiel 3) enthaltenden Rh-Katalysator

10

5,01 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat (0,0194 mmol), 1,0 g amidiertes Polyethylenimin aus Beispiel 3, 100 g Dimerbuten (0,891 mmol) und CO/H<sub>2</sub> wurden auf 150°C erhitzt. Mittels CO/H<sub>2</sub> 1:1 wurde der gewünschte Druck von 280 bar eingestellt. Nach 3,5

15 Stunden wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Die Analyse des Reaktionsgemisches mittels Gaschromatographie mit internem Standard und Korrekturfaktoren ergab einen Umsatz von Dimerbuten von 98 %, eine Ausbeute an Nonanalen von 85,6 % und eine Ausbeute an Nonanolen von 9,5 %.

20

### Beispiel 6

Hydroformylierung von Octen-1 mit einem amidiertes Polyethylenimin (aus Beispiel 3) enthaltendem Rh-Katalysator

25 12,53 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat (0,0485 mmol), 1,0 g amidiertes Polyethylenimin, 99 g Octen-1 (0,882 mol) und CO/H<sub>2</sub> wurden auf 100°C erhitzt. Mittels CO/H<sub>2</sub> 1:1 wurde auf einen Druck von 280 bar eingestellt. Nach 5 Stunden wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Die Analyse des Reaktionsgemisches  
30 mittels GC - mit internem Standard und Korrekturfaktoren - ergab einen Umsatz von Octen-1 von 99,7 %, eine Ausbeute an Nonanalen von 99,3 % (n-Anteil 53,6 %) und eine Selektivität für die Bildung von internen Olefinen von 0,18 %.

### 35 Beispiel 7

Hydroformylierung von Dodecen-1 mit einem amidiertes Polyethylenimin (aus Beispiel 3) enthaltendem Rh-Katalysator

12,53 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat (0,0485 mmol), 1,0 g  
40 amidiertes Polyethylenimin, 99 g Dodecen-1 (0,588 mol) und CO/H<sub>2</sub> wurden auf 100°C erhitzt. Mittels CO/H<sub>2</sub> 1:1 wurde auf einen Druck von 280 bar eingestellt. Nach 5 Stunden wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Die Analyse des Reaktionsgemisches mittels GC - mit internem Standard und Korrekturfaktoren - ergab  
45 einen Umsatz von Dodecen-1 von 98,4 %, eine Ausbeute an Tridecanalen von 97,1 %, eine Ausbeute an Tridecanolen von 0,5 %, eine Ausbeute an Tetradecanolen von 0,5 %.

eine Selektivität an Tridecanalen von 98,6 % (n-Anteil 52,7 %) und eine Selektivität zu Tridecanolen von 0,5 %.

#### Beispiel 8

- 5 Hydroformylierung einer Mischung aus Dodecen-1 und Tetradecen-1 mit einem amidiertes Polyethylenimin (aus Beispiel 4) enthalten- den Rh-Katalysator

5,01 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat (0,0194 mmol), 1,0 g  
10 amidiertes Polyethylenimin, 100 g einer Mischung aus Dodecen-1 und Tetradecen-1, Mischungsverhältnis 2/1 und CO/H<sub>2</sub> wurden auf 100°C erhitzt. Mittels CO/H<sub>2</sub> 1:1 wurde der gewünschte Druck von 90 bar eingestellt. Nach 5 Stunden wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Die Analyse des Reaktionsgemisches  
15 mittels GC - Flächenprozent-Auswertung - ergab einen Umsatz von Dodecen-1 von 99 %, einen Umsatz von Tetradecen-1 von 99 % und eine Gesamtausbeute an Alkoholen und Aldehyden von 97,5 %.

#### Beispiel 9

- 20 Hydroformylierung von Dodecen-N (Trimerbuten) mit einem amidier- tes Polyethylenimin (aus Beispiel 3) enthaltendem Rh-Katalysator

12,53 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat (0,0485 mmol), 1,0 g  
amidiertes Polyethylenimin, 99 g Dodecen-N (0,588 mol) und CO/H<sub>2</sub>  
25 wurden auf 150°C erhitzt. Mittels CO/H<sub>2</sub> 1:1 wurde ein Druck von 280 bar eingestellt. Nach 5 Stunden wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Die Analyse des Reaktionsgemisches mittels GC - Flächen-% Bestimmung - ergab einen Umsatz von Dode-  
cen-N von 93,8 %, eine Ausbeute an Tridecanalen von 92,4 % und  
30 eine Ausbeute an Tridecanolen von 0,7 %.

#### Beispiel 10

Hydroformylierung von internen n-Dodecenen mit einem amidiertes Polyethylenimin (aus Beispiel 3) enthaltendem Rh-Katalysator

- 35 12,53 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat (0,0485 mmol), 1,0 g amidiertes Polyethylenimin, 99 g Dodecene mit internen Doppelbin- dungen (0,588 mol) und CO/H<sub>2</sub> wurden auf 130°C erhitzt. Mittel CO/H<sub>2</sub> 1:1 wurde ein Druck von 280 bar eingestellt. Nach 5 Stunden  
40 wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Die Analyse des Reaktionsgemisches mittels GC - mit internem Standard und Korrekturfaktoren - ergab einen Umsatz von internen Dodecenen von 98,2 %, eine Ausbeute an Tridecanalen von 93,9 % und eine Ausbeute an Tridecanolen von 2,7 %.

## Beispiel 11

Hydroformylierung von Dimerbuten mit einem propoxyliertes Polyethylenimin (aus Beispiel 2) enthaltendem Rh-Katalysator

5 5 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat (0,0194 mmol), 9,7 g propoxyliertes Polyethylenimin, 95 g Dimerbuten (0,85 mol), 5 g Palatinol® C (Dibutylphthalat) und CO/H<sub>2</sub> wurden auf 150°C erhitzt. Mittels CO/H<sub>2</sub> 1:1 wurde ein Druck von 280 bar eingestellt. Nach 5  
10 Stunden wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Die Analyse des Reaktionsgemisches mittels GC - mit internem Standard und Korrekturfaktoren - ergab einen Umsatz von 87,7 %, eine Ausbeute ans Nonanal von 78,1 % und eine Ausbeute an Nonanolen von 4,1 %.

## 15 Beispiel 12

Hydroformylierung von Dimerbuten mit einem propoxyliertes Polyethylenimin (aus Beispiel 2) enthaltendem Rh-Katalysator

5 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat (0,0194 mmol), 9,7 g propoxyliertes Polyethylenimin, 95 g Dimerbuten (0,85 mol), 5 g  
20 Palatinol® C (Dibutylphthalat) und CO/H<sub>2</sub> wurden auf 130°C erhitzt. Mittels CO/H<sub>2</sub> 1:1 wurde auf einen Druck von 280 bar eingestellt. Nach 5 Stunden wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Die Analyse des Reaktionsgemisches mittels GC - mit internem Standard und Korrekturfaktoren - ergab einen Umsatz von  
25 78,1 %, eine Ausbeute an Nonanal von 72,0 %, und eine Ausbeute an Nonanolen 0,9 %.

## Beispiel 13

30 Hydroformylierung von Isobuten mit einem amidiertes Polyethylenimin (aus Beispiel 3) enthaltendem Rh-Katalysator

7,1 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat (0,074 mmol), 0,385 g amidiertes Polyethylenimin, 47,5 g Texanol®, 31,5 g Isobuten  
35 (0,56 mol) und CO/H<sub>2</sub> wurden auf 130°C erhitzt. Mittels CO/H<sub>2</sub> 1:1 wurde ein Druck von 280 bar eingestellt. Nach 3 Stunden wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Die Analyse des Reaktionsgemisches mittels GC - mit internem Standard und Korrekturfaktoren - ergab einen Umsatz an Isobuten von 100 %, eine Ausbeute  
40 an 3-Methylbutanol von 96 % und eine Ausbeute an Pivalaldehyd von 0,2 %.

## (C) Katalysatorabtrennung und Rückführung

## Beispiel 14

Diskontinuierliche Hydroformylierung, Destillation und Ausfällung  
5 von Katalysator und von überschüssigem Ligand und Rückführung in  
die Hydroformylierung.

Beispiel 5 wurde mit der 10-fachen Einsatzmenge wiederholt. Nach  
beendeter Umsetzung wurde der Reaktionsaustrag bei 150°C und  
10 10 mbar destilliert. Bei einer Rückstandsmenge von 100 g wurde  
die Destillation abgebrochen. Die Konzentration des Destillati-  
onsrückstandes an amidiertem Polyethylenimin betrug 12,7 %, die  
Rh-Konzentration betrug 249 ppm.

15 Der Destillationssumpf wurde mit der 10-fachen Masse Aceton und  
mit der 0,2-fachen Masse Wasser versetzt. Die Mischung wurde  
30 min gerührt und 10 h bei 7°C gehalten. Der gebildete Nieder-  
schlag wurde abfiltriert.

20 Das Filtrat wurde durch Destillation von Wasser und Aceton be-  
freit und der Destillationsrückstand analysiert:

Rhodium-Gehalt 2,5 ppm

Stickstoffgehalt 200 ppm

25

Der Niederschlag aus der Fällung wurde wieder mit der gleichen  
Menge an Dimerbuten versetzt und die Hydroformylierung unter den  
Bedingungen des Beispiels 5 wiederholt. Der Umsatz von Dimerbuten  
betrug 96,3 %, die Ausbeute an Nonanalen 84,4 % und die Ausbeute  
30 an Nonanolen 9,4 %.

## Beispiel 15

Kontinuierliche Hydroformylierung von Dimerbuten, Destillation,  
Ausfällung des Katalysators und des überschüssigen Liganden und  
35 Rückführung in die Hydroformylierung.

Dimerbuten wurde mit dem Katalysatorsystem Rhodium/Polyethyleni-  
min (50 % Amidierung mit Stearinsäure gemäß Beispiel 3) konti-  
nuierlich hydroformyliert. Der Reaktionsaustrag wurde in einem  
40 Wischblattverdampfer aufgetrennt, das Destillat und der Destilla-  
tionssumpf wurden analysiert und der Destillationssumpf mit fri-  
ischem Dimerbuten in die Hydroformylierung zurückgeführt.

Zulauf Olefin/Rücklauf Destillationssumpf (Massenverhältnis):  
3/1; Temperatur der Hydroformylierung 150°C; Druck 280 bar CO/H<sub>2</sub>  
1:1; Temperatur des Wischblattverdampfers 130°C; Druck im Wisch-  
blattverdampfer 10 mbar.

5

Rhodium-Gehalt des Destillationssumpfes 185 ppm Rh  
Stickstoffgehalt des Destillationssumpfes 0,36 %  
Gehalt an Hochsiedern im Destillationssumpf 90 %

- 10 10 % der Gesamtmenge des Destillationssumpfes wurden entnommen  
und mit der 9-fachen Masse Aceton und mit der 0,2-fachen Masse  
Wasser versetzt. Die Mischung wurde 30 min gerührt und 10 h bei  
7°C gehalten. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und das  
Filtrat wurde durch Destillation von Wasser und Aceton befreit.  
15 die Analyse des Destillationsrückstands ergab einen Rhodium-Ge-  
halt von 3,1 ppm und einen Stickstoffgehalt von 280 ppm.

- Der Filterrückstand wurde in einem weiteren Teil des Destilla-  
tionssumpfes der kontinuierlichen Hydroformylierung aufgelöst und  
20 wieder in die Reaktion eingebracht. Diese Ausfällung wurde alle  
24 h wiederholt. Nach 17 Tagen kontinuierlicher Hydroformylierung  
ohne zusätzlicher Zugabe von Rhodium und Ligand ergaben vor  
Beginn der Behandlung des Destillationssumpfes einen Umsatz von  
Dimerbuten von 91,1 %, eine Selektivität zu Aldehyden von 88,7 %  
25 und eine Selektivität zu Alkoholen von 8,7 %.

- Nach 17 Tagen kontinuierlicher Versuchsführung wurde ein Umsatz  
von Dimerbuten von 89,5 %, eine Selektivität zu Aldehyden von  
91,3 % und eine Selektivität zu Alkoholen von 6,7 % festgestellt.

30

Beispiel 16  
Zweistufige Fällung

- Mit dem gemäß Beispiel 14 erhaltenen Destillationsrückstand wurde  
35 eine zweistufige Fällung durchgeführt, um Katalysator und über-  
schüssigen Liganden möglichst vollständig aus dem Destillations-  
sumpf abzutrennen:

- Das Filtrat der Fällung, hergestellt wie in Beispiel 14, wurde  
40 nicht eingeeengt, sondern es wurden ihm weitere 2 Massen-% Wasser  
zugemischt. Die Lösung wurde auf -30°C gekühlt und gerührt. Nach  
einer Stunde wurde eine kleine Menge eines Niederschlages abfil-  
triert. Das Filtrat wurde durch Destillation von Wasser und Ace-  
ton befreit und der Destillationsrückstand analysiert. Der Rhodi-  
45 um-Gehalt betrug nun 0,7 ppm und der Stickstoffgehalt 60 ppm.

Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn die Destillationsrückstände aus der Hydroformylierung anderer Olefine gemäß den übrigen Hydroformylierungsbeispielen durch Fällung behandelt und rückgeführt werden.

5

#### Beispiel 17

Kontinuierliche Hydroformylierung von Dimerbuten mit kontinuierlicher Ultrafiltration des Destillationssumpfes und Rückführung des Retentats enthaltend den Katalysator und überschüssigen

10 Liganden in die Hydroformylierung.

Kontinuierliche Hydroformylierung von Dimerbuten mit einem modifizierten Polyethylenimin gemäß Beispiel 3.

15 In dem Reaktor R gemäß Fig. 1 wurde Dimerbuten mit dem Katalysatorsystem Rhodium/amidiertes Polyethylenimin kontinuierlich hydroformyliert. Der Reaktionsaustrag 2 wurde in einem Wischblattverdampfer K aufgetrennt. Über Kopf wurde der Produktstrom 3 abgezogen und der Destillationssumpf 4 kontinuierlich in der Mem-

20 branfiltrationsanlage M aufgearbeitet. Das Retentat aus der Ultrafiltration 5 wurde in die Reaktion zurückgeführt. Die Verluste an Katalysator und Liganden, die mit dem Hochsieder in sehr geringer Menge permeieren, wurden durch Dosierung von entsprechend geringen Mengen Katalysator und Ligand in den Reaktor kom-

25 pensiert.

Temperatur der Hydroformylierung 150°C

Druck 280 bar CO/H<sub>2</sub> 1:1

Temperatur des Wischblattverdampfers 130°C

30 Druck im Wischblattverdampfer 10 mbar

Der Destillationssumpf 4 enthielt 200 ppm Rh und 5 Gew.-% amidiertes Polyethylenimin. Diese Lösung wurde in einem Membranmodul, das mit einer Membran (ZrO<sub>2</sub>, 15 000 Dalton) der Firma Tech-

35 Sep ausgerüstet ist, einer Ultrafiltration bei 100°C, bei einem Transmembrandruck von 10 bar und einer Überströmgeschwindigkeit 2 m/s unterworfen.

Die Ergebnisse der Membranfiltration sind in der folgenden

40 Tabelle zusammengestellt.

45	Ströme gemäß Fig. 1		
	m (kg/h)		C <sub>Rhodium</sub> (ppm)
	4 (Sumpf)	9	200
	5 (Retentat)	6	294
	6 (Filtrat)	3	12

Unter den Versuchsbedingungen betrug der spezifische Permeatfluß 20 kg/m<sup>2</sup>h. Die Rückhaltung von Rhodium betrug 95,9 %.

Diese Fahrweise wurde mehrmals wiederholt und führt im Durchschnitt zu einem Dimerbutenumsatz von 89,5 %, mit einer Aldehyd-Selektivität von 89,3 % und einer Alkohol-Selektivität von 8 %.

Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn Destillationsrückstände aus der Hydroformylierung anderer Olefine durch Ultrafiltration behandelt und rückgeführt wurden.

#### Beispiel 18

Diskontinuierliche Hydroformylierung mit anschließender Ultrafiltration des Destillationssumpfes und Rückführung des den Katalysator und überschüssigen Liganden enthaltenden Retentats in die Hydroformylierung.

Diskontinuierliche Hydroformylierung von Dimerbuten mit einem amidierten Polyethylenimin gemäß Beispiel 3.

20

Beispiel 5 wurde mit der 10-fachen Einsatzmenge wiederholt und nach beendeter Umsetzung der Reaktionsaustrag bei 150°C und 10 mbar destilliert. Bei einer Rückstandsmenge von 200 g wurde die Destillation abgebrochen. Die Rhodiumkonzentration des Rückstandes betrug 125 ppm und die Konzentration an amidiertem Polyethylenimin 6,3 Gew.-%.

Der Destillationsrückstand wurde dann in einer einstufigen Membranfiltrationsanlage, die mit der Membran MPF-U20-S der Firma Membran Products Kiryat Weizmar ausgerüstet ist, aufgearbeitet.

Die Filtration lief bei 40°C, 9 bar und die Überströmgeschwindigkeit betrug 2 m/s. Die Ergebnisse der Membranfiltration sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

35

Fig. 2	m (g)	C <sub>Rhodium</sub> (ppm)
B1 (t=0) (Sumpf)	200	125
B1 (t=t <sub>Ende</sub> ) (Retentat)	100	242
B2 (Filtrat)	100	8

40

Bei den angewandten Bedingungen betrug der spezifische Permeatfluß 1 kg/m<sup>2</sup>h. Die Rückhaltung von Rhodium betrug 96,7 %.

45

Das Retentat (100 g) wurde mit der gleichen Menge an Dimerbuten versetzt und die Hydroformylierung unter den Bedingungen des Beispiels 5 wiederholt. Der Umsatz von Dimerbuten betrug 97,8 %, die Ausbeute an Nonanalen 84,5 % und die Ausbeute an Nonanolen 9,3 %.

5

10

15

20

25

30

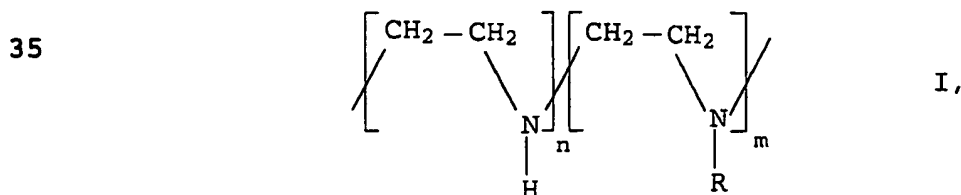
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden oder Aldehyden und  
 5 Alkoholen durch Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart  
 eines im Reaktionsgemisch homogen gelösten Komplexkatalysa-  
 tors, enthaltend ein Metall der Gruppe VIIIA des Periodensy-  
 stems der Elemente und als Ligand eine phosphorfreie, mehr-  
 zählige, zur Komplexbildung befähigte Stickstoffverbindung,  
 10 bei Temperaturen von 50 bis 100°C und Drücken von 20 bis  
 1000 bar und Rückführung des Katalysatorkomplexes in die  
 Hydroformylierungsreaktion, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) als Liganden derivatisierte, im wesentlichen nicht was-  
 15 serlösliche und zur Komplexbildung befähigte Polyamine  
 mit einem mittleren Molekulargewicht größer 1000 Dalton  
 und mit mindestens 10 Stickstoffatomen verwendet,
- b) aus dem Reaktionsgemisch nach Beendigung der Hydroformy-  
 20 lierungsreaktion und destillativer Abtrennung oder parti-  
 eller destillativer Abtrennung der Aldehyde und Alkohole  
 den im Destillationssumpf verbleibenden Katalysatorkom-  
 plex und überschüssigen Liganden vollständig oder zum  
 Teil in die Hydroformylierung zurückführt und
- c) kontinuierlich oder zumindest absatzweise zumindest einen  
 25 Teil der Hochsieder aus dem Sumpf der Destillation des  
 Reaktionsgemisches ausschleust.
- 30 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 als Polyamine Polyethylenimine bestehend im wesentlichen aus  
 Einheiten der Formel I verwendet,

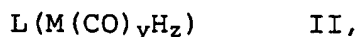


- 40 in der die Summe aus  $m + n$  mindestens 10 und das Verhältnis  
 aus  $m/m+n$  0,01 bis 1 beträgt und R gleiche oder verschiedene  
 Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkanoylgruppen mit bis  
 zu 30 C-Atomen oder Hydroxyalkyl(poly)oxyalkylengruppen mit  
 bis zu 500 Alkylenoxy-Einheiten bedeuten.

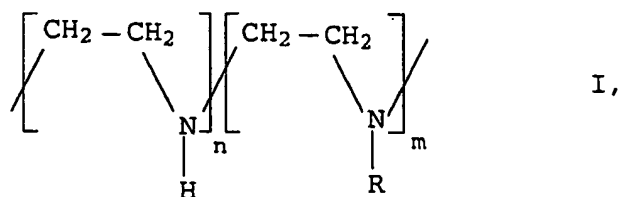
45

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Liganden ein derivatisiertes Polyamin verwendet, das ein mittleres Molekulargewicht von mehr als 1000 Dalton aufweist.
- 5 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Liganden ein derivatisiertes Polyamin verwendet, das einen Dampfdruck von weniger als  $10^{-5}$  mbar bei 25°C hat.
- 10 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Liganden ein derivatisiertes Polyamin verwendet, das als freier Ligand und in Form seines Komplexes mit dem Metall der Gruppe VIIIA im Reaktionsgemisch der Hydroformylierung vollständig löslich ist, aber in einem mit dem Reaktionsgemisch der Hydroformylierung mischbaren, polaren Lösungsmittel oder  
15 Gemischen aus mehreren solcher Lösungsmittel nicht oder nur wenig löslich ist, den Liganden und den Komplex des Liganden mit dem Metall der Gruppe VIIIA aus dem Sumpf oder einem Teil des Sumpfes der Destillation des Reaktionsgemisches aus der Hydroformylierung durch Zugabe dieses Lösungsmittels ausfällt  
20 und den so ausgefällten Liganden und Komplex des Liganden mit dem Metall der Gruppe VIIIA in die Hydroformylierungsreaktion zurückführt.
- 25 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein polares Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Alkylpyrrolidonen, Glykolen, Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol und Mischungen dieser Lösungsmittel oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser verwendet.
- 30 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Abdestillieren oder partiellem Abdestillieren der Aldehyde und Alkohole den Komplexkatalysator und überschüssige Liganden durch Ultrafiltration isoliert und in die  
35 Hydroformylierung zurückführt.
- 40 8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man während oder nach dem Abdestillieren oder partiellem Abdestillieren der Aldehyde und Alkohole den Komplexkatalysator und überschüssigen Liganden enthaltenden Destillations-  
45 sumpf einer Wasserdampfdestillation unterzieht und danach den Komplexkatalysator und überschüssigen Liganden enthaltenden Destillationssumpf vollständig oder zum Teil in die Hydroformylierung zurückführt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Olefine mit mehr als 3 C-Atomen hydroformyliert.
10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Olefine mit 4 bis 24 C-Atomen hydroformyliert.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydroformylierung und die anschließende destillative Abtrennung der Aldehyde und Alkohole kontinuierlich durchführt, den größten Teil des den Katalysator, überschüssigen Liganden und die Hochsieder enthaltenden Sumpfes in die Hydroformylierungsreaktion zurückführt und einen geringen Teil des Sumpfes ausschleust, den Katalysator und überschüssigen Ligand daraus gemäß den Verfahren der Ansprüche 5, 7 oder 8 gewinnt oder in angereicherter Form gewinnt und ebenfalls in die Hydroformylierungsreaktion zurückführt.
12. Hydroformylierungskomplekkatalysator, enthaltend als Zentralatom ein Metall der Gruppe VIIIA des Periodensystems der Elemente und als Liganden mindestens eine Carbonylgruppe und mindestens ein phosphorfrees, mehrzähniges, in Wasser im wesentlichen unlösliches, derivatisiertes und zur Komplexbildung befähigtes Polyamin mit einem Molekulargewicht größer 1000 Dalton, das mindestens 10 Stickstoffatome aufweist.
13. Hydroformylierungskomplekkatalysator gemäß Anspruch 11 der Formel II



in der L ein Ligand in Form eines derivatisierten, im wesentlichen nicht wasserlöslichen Polyethylenimins mit einem mittleren Molekulargewicht größer 1000 Dalton bestehend im wesentlichen aus Einheiten der Formel I



in der die Summe aus  $m + n$  mindestens 10 und das Verhältnis  $m/m+n$  0,01 bis 1 beträgt und R gleiche oder verschiedenen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkanoylgruppen mit bis zu 30 C-Atomen oder Hydroxyalkyl(poly)oxyalkylengruppen mit bis zu 500 Alkylenoxy-Einheiten bedeuten, M ein Element der

Gruppe VIIla des Periodensystems der Elemente, y die Zahlen 1 bis 4 und z die Zahlen 0 bis 2 bedeutet.

14. Hydroformylierungskatalysator gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß M Rhodium ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

Fig. 1

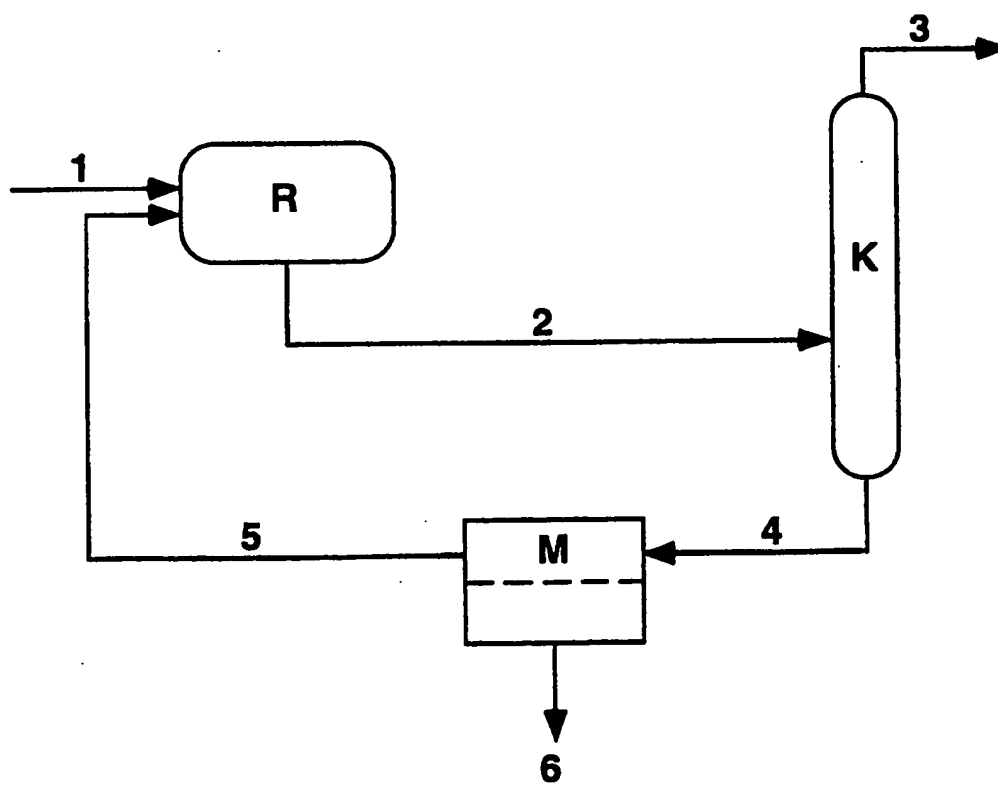
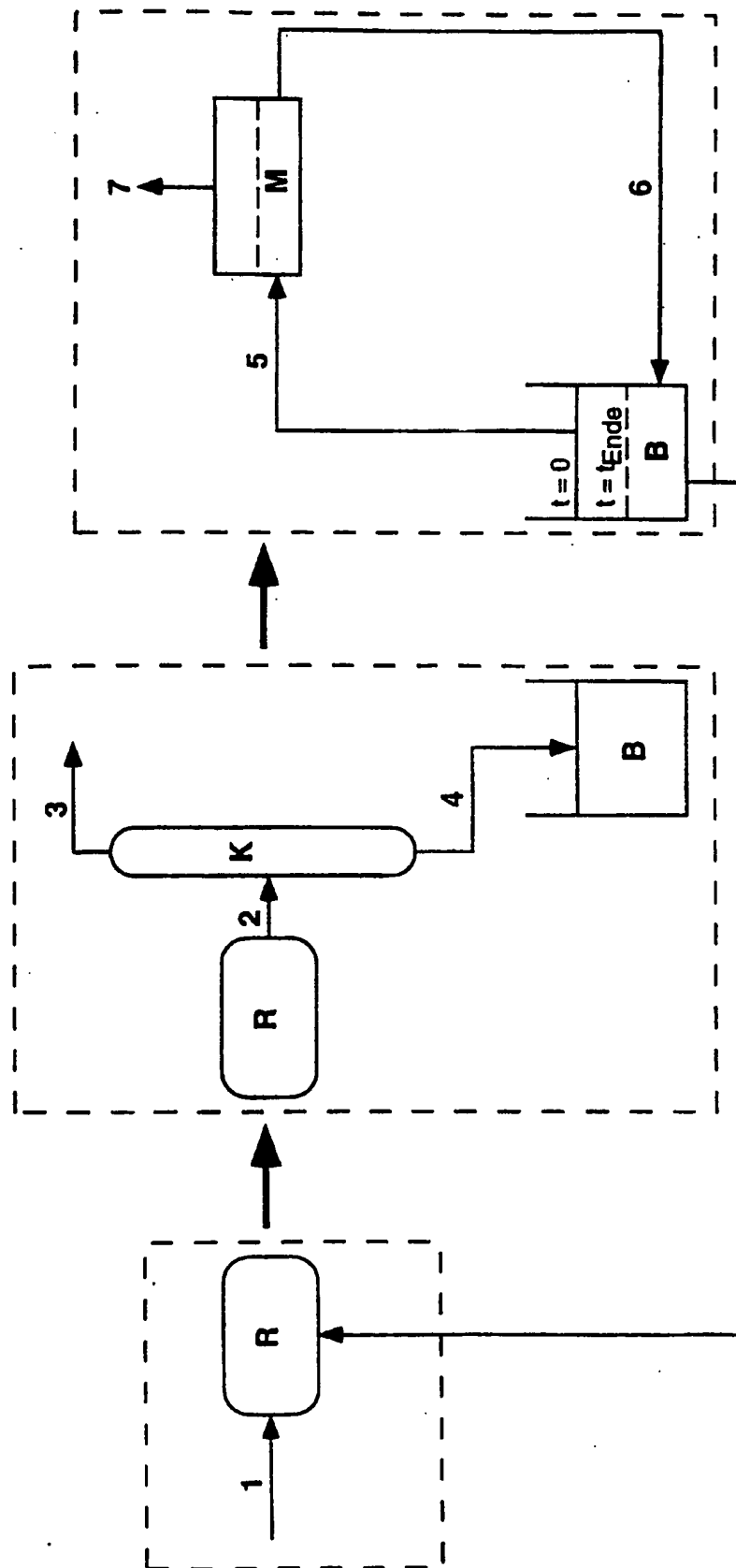


Fig. 2



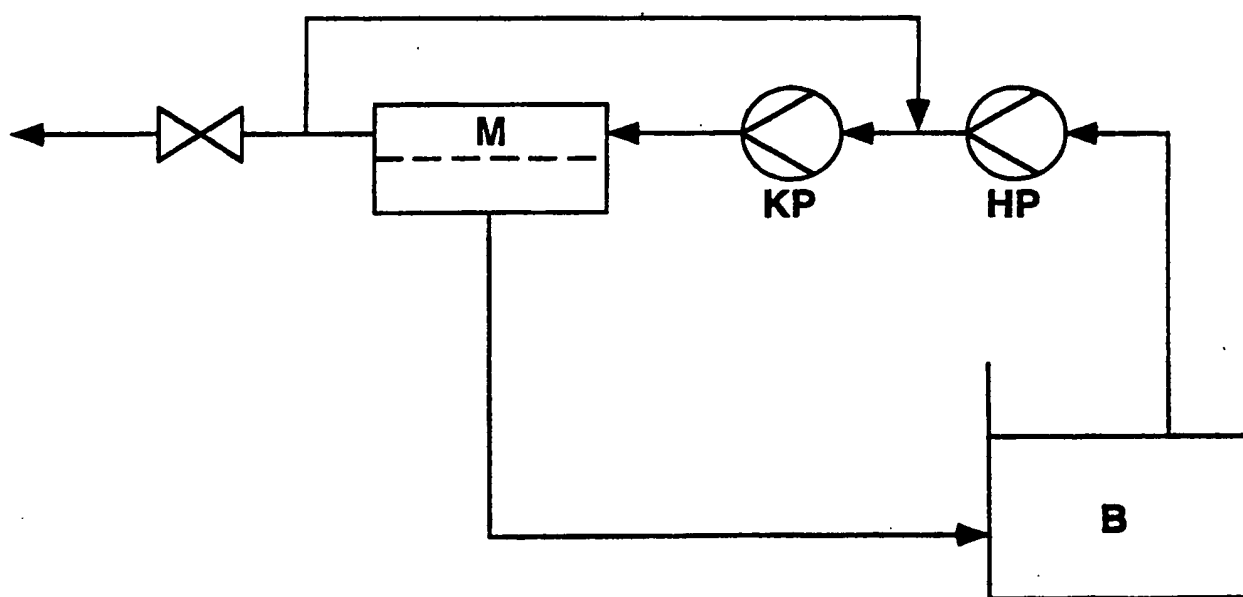
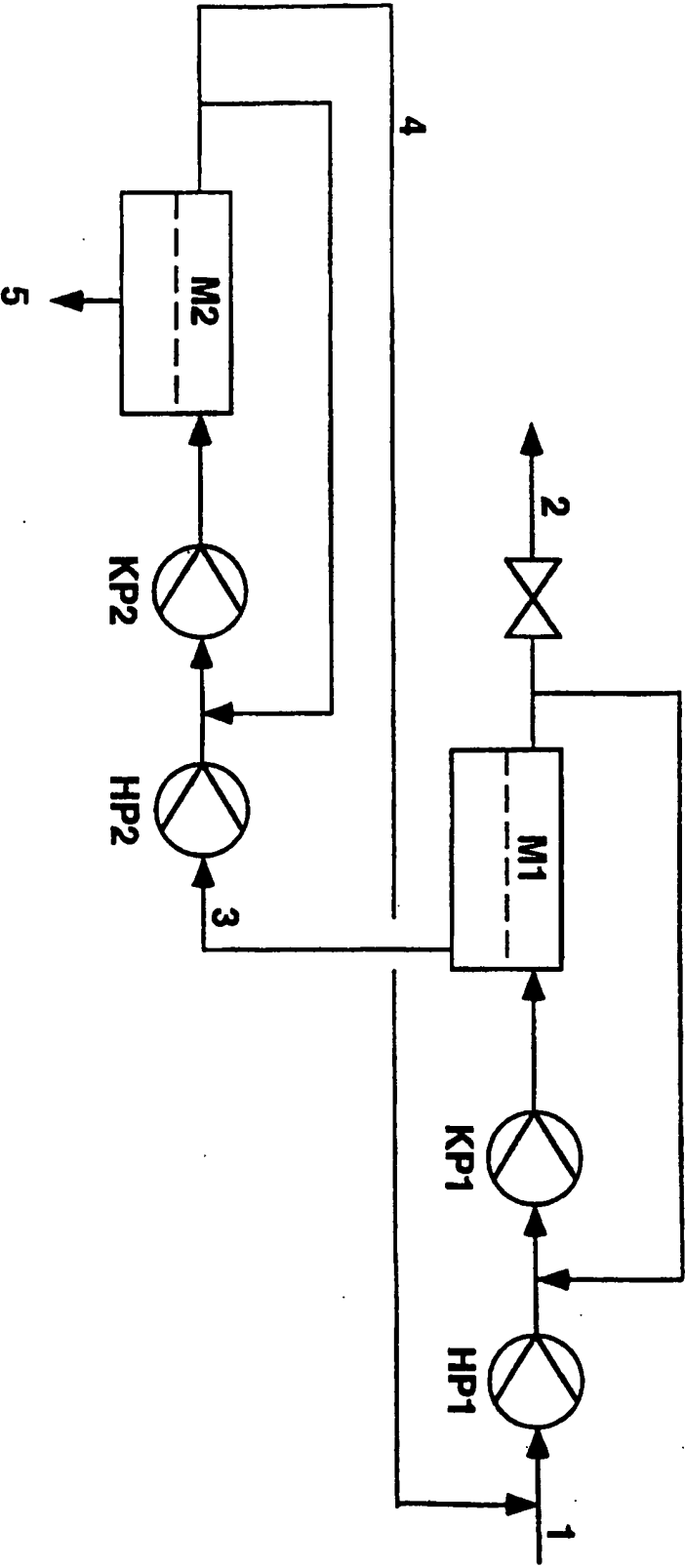
**Fig. 3**

Fig. 4



## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C45/50 C07C29/16 B01J31/20 B01J31/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 03 201 A (BASF AG) 31 July 1997 see claims ---	1-4, 9-14
A	US 4 235 744 A (HAASE THOMAS A ET AL) 25 November 1980 see the whole document ---	1
A	US 3 594 425 A (BRADER WALTER H JR ET AL) 20 July 1971 cited in the application see claims ---	1
A	DE 37 27 704 A (HEYL CHEM PHARM FABRIK GMBH & CO) 2 March 1989 cited in the application see claims -----	13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 1999

Date of mailing of the international search report

26/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19603201 A	31-07-1997	WO 9728113 A EP 0885183 A	07-08-1997 23-12-1998
US 4235744 A	25-11-1980	US 4301090 A	17-11-1981
US 3594425 A	20-07-1971	BE 700691 A DE 1668244 A FR 1530136 A GB 1152503 A NL 6709039 A	29-12-1967 17-02-1972 23-10-1968 21-05-1969 08-01-1968
DE 3727704 A	02-03-1989	JP 1070596 A	16-03-1989

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C45/50 C07C29/16 B01J31/20 B01J31/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 03 201 A (BASF AG) 31. Juli 1997 siehe Ansprüche ---	1-4, 9-14
A	US 4 235 744 A (HAASE THOMAS A ET AL) 25. November 1980 siehe das ganze Dokument ---	1
A	US 3 594 425 A (BRADER WALTER H JR ET AL) 20. Juli 1971 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1
A	DE 37 27 704 A (HEYL CHEM PHARM FABRIK GMBH & CO) 2. März 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche -----	13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Mai 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19603201 A	31-07-1997	WO 9728113 A EP 0885183 A	07-08-1997 23-12-1998
US 4235744 A	25-11-1980	US 4301090 A	17-11-1981
US 3594425 A	20-07-1971	BE 700691 A DE 1668244 A FR 1530136 A GB 1152503 A NL 6709039 A	29-12-1967 17-02-1972 23-10-1968 21-05-1969 08-01-1968
DE 3727704 A	02-03-1989	JP 1070596 A	16-03-1989